CHAPITRE 4

EQUILIBRE DE COMPLEXATION

1. Définition

Les ions métalliques complexes résultent de l'association d'un cation métallique, qui occupe une position centrale, et d'un certain nombre d'espèces, moléculaire où ionique liées à ce cation que l'on appelle ***ligands*** ou ***coordinats***.

La charge électrique globale d'ion complexe est égale à la ***somme algébrique*** des charges de l'ion centrale et de celles des ligands, lorsque ceux-ci sont ioniques.

Remarque : Les liaisons entre l'ion métallique central et les ligands résultent de la mise en commun d'un doublet libre apporté par le ligand (***donneur***), en utilisant une case vide de l'ion central (***accepteur***).

Exemple :

$$Ag^{+} + 2NH_3 \Leftrightarrow Ag(NH_3)_2^{+}$$

La charge peut être neutre, positive ou négative.

2. Nomenclature des complexes

Un certain nombre de règles sont à utiliser :

* Le nom du complexe doit de terminer par celui de ***l'ion central***, suivi par son ***degré d'oxydation*** en ***chiffre romain***.

- Sans terminaison, si le complexe est ***cationique*** ou ***neutre***.
- Avec terminaison "**ate**", si le complexe est un ***anion***.

** Les coordinats (ligands) sont énoncés en ***tête***, en commençant par les coordinats ***négatifs*** affectés par la terminaison "**o**", puis en citant les coordinats ***neutres*** et ***positifs*** sans terminaison.

Ligands courants

Neutres:

H_2O	aqua
NH_3	amine
NO	nitrosyle
CO	carbonyle
$NH_2CH_2CH_2NH_2$	éthylène diamine

Anioniques

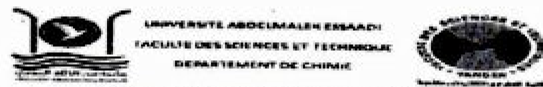
F^-	fluoro
Cl^-	chloro
Br^-	bromo
I^-	iodo
OH^-	hydroxo
O_2^-	oxo
CN^-	cyano

Exemples :

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$: ion hexa amine cobalt III.

$[Cu(CN)_4]^{3-}$: ion tetra cyano cuprate I.

$[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$: ion hydroxo pentaqua fer III.



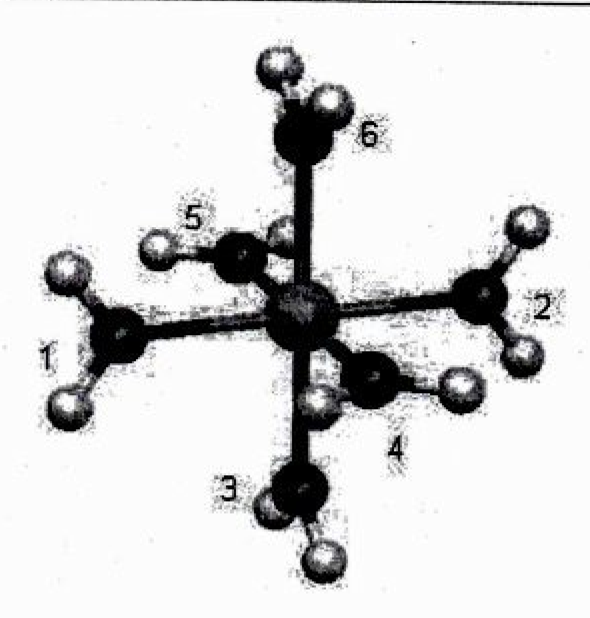


Figure 1 : Ion complexe $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$.

3. Equilibre de complexation

Les réactions en solution pour lesquelles se forment les complexes conduisent à un équilibre chimique, auquel s'applique la loi des équilibres. La constante d'équilibre correspondante est appelée ***constante de complexation*** K_c.

Exemple :

$$Hg^{2+} + 4\ I^- \Leftrightarrow HgI_4^{2-}$$

$$K_c = \frac{[HgI_4^{2-}]}{[Hg^{2+}][I^-]^4}$$

K_c est la ***constante de stabilité*** du complexe.

Ces constantes sont en général très grandes. On utilise alors la constante d'équilibre de la réaction inverse (réaction de ***dissociation du complexe***) qu'on note K_d.

$$K_d = \frac{1}{K_c}$$

$$K_d = \frac{[Hg^{2+}][I^-]^4}{[(HgI_4)^{2-}]}$$



Remarque : Un complexe est d'autant plus stable que sa constante de dissociation est petite, on peut aussi utiliser la notion de pK telle que : $pK_d = -\log K_d$.

4. Permutation de ligands dans les complexes

Ajoutons à une solution de nitrate ferrique quelques gouttes de thiocyanate de potassium KSCN. Le complexe rouge $Fe(SCN)^{2+}$ apparaît :

$$Fe^{3+} + SCN^- \Leftrightarrow FeSCN^{2+} \quad K_1 = 100$$

L'addition de fluorure de sodium fait apparaître cette coloration :

$$Fe^{3+} + F^- \Leftrightarrow FeF^{2+} \qquad K_2 = 3.10^5$$

Il y a ***permutation*** de ligand, le complexe avec le ligand fluoro étant plus stable, comme le montre les valeurs des constantes.
On peut former la réaction prépondérante et calculer sa constante, K, telle que :

$$FeSCN^{2+} + F^- \Leftrightarrow FeF^{2+} + SCN^-$$

$$K = \frac{[FeF^{2+}][SCN^-]}{[F^-][FeSCN^{2+}]} = \frac{[FeF^{2+}][Fe^{3+}][SCN^-]}{[F^-][Fe^{3+}][FeSCN^{2+}]} = \frac{K_2}{K_1} = 3.10^3.$$

Cette constante est grande suffisamment pour que la réaction ait lieu (surtout si on utilise un excès de l'ion fluorure).